



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 11 889 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 37/08**  
C 07 C 39/04  
C 07 C 45/53  
C 07 C 49/08  
C 07 C 27/00

⑳ Aktenzeichen: 101 11 889.9  
㉑ Anmeldetag: 13. 3. 2001  
㉒ Offenlegungstag: 2. 10. 2002

**DE 101 11 889 A 1**

㉑ **Anmelder:**  
Phenolchemie GmbH & Co. KG, 45966 Gladbeck,  
DE  
  
㉒ **Vertreter:**  
Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,  
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

㉓ **Erfinder:**  
Gerlich, Otto, Dipl.-Chem., 45966 Gladbeck, DE;  
Pompetzki, Werner, Dr., 46284 Dorsten, DE;  
Barneveld, Heinrich van, Dipl.-Chem. Dr., 46244  
Bottrop, DE

㉔ **Entgegenhaltungen:**  
DE-AS 11 12 527  
DE 32 22 533 A1  
US-PS 52 54 751  
US-PS 27 57 209  
WO 98 27 039 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ **Verfahren zur säurekatalysierten Spaltung von Cumolhydroperoxid**

㉖ Bei der herkömmlichen säurekatalysierten Spaltung von Cumolhydroperoxid bei der kombinierten Phenol-Aceton-Herstellung nach dem Hock-Verfahren führt die Bildung von Kresolen, insbesondere o-Kresol, und anderer unerwünschter Nebenprodukte zur Verminderung der Produktausbeute und zu erhöhtem Aufarbeitungsaufwand. Durch die erfindungsgemäße Erwärmung des sauren Spaltgemisches auf Temperaturen oberhalb von 80°C für vorzugsweise weniger als 1 Minute wird die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere Kresolen, zurückgedrängt.

Gewinnung von kresolarmem Phenol und Aceton.

**DE 101 11 889 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur säurekatalysierten Spaltung von Cumolhydroperoxid in mehreren Stufen bei der kombinierten Phenol-Aceton-Herstellung nach dem Hock-Verfahren.

[0002] Das erfindungsgemäße Verfahren bezweckt, bei der Spaltung von Cumolhydroperoxid Phenol und Aceton mit verbesserter Selektivität bzw. Reinheit herzustellen.

[0003] Das Prinzip der kombinierten Herstellung von Phenol und Aceton nach dem Hock-Verfahren beruht auf der Oxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid sowie der anschließenden säurekatalysierten Spaltung des Cumolhydroperoxids zu Phenol und Aceton. Die Spaltung kann großtechnisch in homogener Lösung bei z. B. 60°C bis 65°C in Aceton und/oder Phenol durchgeführt werden, wobei als Katalysator vorzugsweise Schwefelsäure eingesetzt wird. Die Spaltung kann aber auch heterogen z. B. in Gegenwart von wässriger schwefelsaurer Lösung vorgenommen werden. Verschiedene z. T. großtechnisch realisierte, in der Regel mehrstufige kontinuierliche Prozessführungen zur säurekatalysierten Spaltung von Cumolhydroperoxid sind aus der einschlägigen Fach- und Patentliteratur bekannt, so z. B. aus DE-11 12 527, DE-32 22 533, US-5 254 751 oder WO 98/27039. Als Reaktoren kommen z. B. gekühlte Rührkessel, Strömungsrohre oder Rohrbündelwärmeübertrager in Frage.

[0004] Besonderes Augenmerk wurde insbesondere in den vorgeschlagenen Verfahren aus den oben genannten Patentschriften der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten geschenkt. Vor allem in der stark exothermen Spaltreaktion des Cumolhydroperoxids entstehen zahlreiche Nebenprodukte, die einerseits eine Verminderung der Produktausbeute bewirken und andererseits die sich anschließende destillative Aufarbeitung des Spaltproduktes zu Phenol und Aceton erschweren und zu vermehrten Destillationsrückständen führen.

[0005] Zur Verbesserung der Phenolausbeute durch verminderte Nebenproduktbildung wurde bereits in US-2 757 209 vorgeschlagen, den Produktstrom aus der homogenen Cumolhydroperoxid-Spaltung kurzzeitig in einer zweiten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur nachzubehandeln.

[0006] Durch diese Nachtemperung soll bereits in der Cumoloxidation entstandenes Dimethylphenylcarbinol (DMPC) zu  $\alpha$ -Methylstyrol dehydratisiert werden, einem brauchbaren Nebenprodukt, das entweder wieder zu Cumol hydriert und zurückgeführt oder rein isoliert verwendet werden kann. Dadurch wird die die Phenolausbeute mindernde Weiterreaktion von DMPC mit Phenol zu Cumylphenol unterbunden. Die Nachtemperung erfolgt z. B. in einem Rohrreaktor bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise 110–120°C, und Drücken von bis zu 2 Atmosphären Überdruck für bis zu 45 Minuten, vorzugsweise 5–15 Minuten.

[0007] Auch aus DE-32 22 533 A1 ist bekannt, dass bereits während der Cumoloxidation u. a. kleine Mengen an Dimethylphenylcarbinol (DMPC) und Acetophenon gebildet werden. Eine typische Zusammensetzung von technischem Cumolhydroperoxid wird daher zu 83 Gew.-% Cumolhydroperoxid in Cumol mit einem Gehalt von 3,0 Gew.-% DMPC, 0,4 Gew.-% Acetophenon und 0,2 Gew.-% Dicumylperoxid angegeben. In Gegenwart von Säurekatalysatoren dehydratisiert DMPC zu  $\alpha$ -Methylstyrol. Bei der säurekatalysierten Spaltung von technischem Cumolhydroperoxid wird das darin enthaltene DMPC nach DE-32 22 533 jedoch nur zu 50 bis 60 Mol.-% in  $\alpha$ -Methylstyrol umgesetzt. Die Hauptnebenprodukte bilden Dimere des  $\alpha$ -Methylstyrols und Cumylphenol, die unerwünscht die Phenol-

ausbeute mindern. Ferner kann bei der säurekatalysierten Spaltung von technischem Cumolhydroperoxid auch Dicumylperoxid durch Umsetzung von DMPC mit Cumolhydroperoxid entstehen. Dicumylperoxid kann allerdings bei Wahl geeigneter Bedingungen erneut in Phenol, Aceton und  $\alpha$ -Methylstyrol, also sämtlich brauchbare Produkte, umgesetzt werden. DE-32 22 533 lehrt daher ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Phenol, Aceton und  $\alpha$ -Methylstyrol durch homogene Zersetzung eines Cumoloxidationsproduktgemisches, bei dem zur Verminderung der Nebenproduktbildung DMPC zunächst gezielt zu wenigstens 40% zu Dicumylperoxid umgesetzt wird und bei dem neben DMPC das Dicumylperoxid in einer Nachtemperung als letztem Verfahrensschritt unter idealen Strömungsbedingungen bei Temperaturen zwischen etwa 120°C und 150°C zu wenigstens 90% wieder in  $\alpha$ -Methylstyrol, Phenol und Aceton umgewandelt wird.

[0008] US-5 254 751 lehrt hierzu ergänzend das Absenken des Temperaturniveaus bei der Zersetzung von Dicumylperoxid auf ca. 80°C bis 110°C, wobei die Reaktion über ca. 20 bis 60 Minuten bei Drücken von ca. 0,3 bis 5 Atmosphären erfolgt. Bevorzugt wird zugleich die Konzentration des Säurekatalysators im Spaltprodukt – vorzugsweise durch Zugabe eines Amins – verringert, weil dadurch die Dicumylperoxid-Spaltung vollständiger verläuft. US-5 254 751 lehrt darüber hinaus ebenfalls eine mehrstufige Prozessführung bei der sauren Cumolhydroperoxid-Spaltung in homogener Phase sowie die Rückführung eines Teils des Spaltproduktes noch vor der abschließenden Zersetzung des Dicumylperoxid zurück zum Zulauf der Spaltreaktoren, wodurch die Produktausbeute verbessert werden soll.

[0009] US-5 530 166 stellt eine Weiterentwicklung des Verfahrens nach US-5 254 751 dar. Hier erfolgt die Nachtemperung des Cumolhydroperoxid-Spaltproduktes in den Beispielen bei 93 bis 99°C und Verweilzeiten zwischen ca. 7 und 15 Minuten.

[0010] WO 98/27039 lehrt schließlich bei insgesamt veränderten Konzentrationsverhältnissen (z. B. höherer Cumolgehalt), dass die Nachtemperung zur Verbesserung der Ausbeute und zur Verringerung der Nebenproduktbildung bei 150–168°C durchgeführt werden sollte.

[0011] DE-11 12 527 lehrt ferner ein Verfahren zur heterogenen säurekatalysierten Spaltung von Cumolhydroperoxid, bei dem zur Verringerung von Nebenprodukten nach einer in an sich bekannter Weise durchgeführten Vorspaltung das Spaltprodukt durch eine Kühlvorrichtung geleitet wird, in der während der gesamten Dauer der Nachspaltung eine gleichmäßige, nicht mehr als  $\pm 5^\circ\text{C}$ , zweckmäßig  $\pm 2^\circ\text{C}$ , schwankende Temperatur im Bereich bis maximal 80°C, bevorzugt 40°C bis 50°C, aufrechterhalten wird.

[0012] Zu den unerwünschten Nebenprodukten bei der Phenolherstellung nach dem Hock-Verfahren zählen auch die in geringem Umfang in bislang ungeklärter Weise gebildeten Kresole, von denen speziell das o-Kresol das Phenol bei der herkömmlichen destillativen Aufarbeitung des Cumolhydroperoxid-Spaltproduktes weitestgehend begleitet. Dieser o-Kresolgehalt macht je nach Reinheitsanforderungen an das zu produzierende Phenol aber eine zusätzliche kostenaufwendige – z. B. destillative – Nachbehandlung des Phenols erforderlich, ohne dass das dabei abgetrennte Kresol/Phenol-Gemisch einen nennenswerten Beitrag zur Kostendeckung liefern kann.

[0013] Vor diesem Hintergrund ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein vereinfachtes Verfahren zur säurekatalysierten Spaltung eines Cumoloxidationsproduktgemisches anzugeben, das zur Verbesserung der Produktausbeute die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten und insbesondere von Kresolen verringert und damit die Herstellung

von kresolarmen Phenol hoher Reinheit kostengünstig ermöglicht.

[0014] Diese Aufgabe wird gelöst durch das in Patentanspruch 1 angegebene erfindungsgemäße Verfahren, bei dem das Spaltprodukt aus der säurekatalysierten Spaltung von Cumolhydroperoxid bei der kombinierten Phenol-Aceton-Herstellung nach dem Hock-Verfahren im Anschluss an die herkömmliche Spaltung auf Temperaturen oberhalb von 80°C erhitzt wird, bevorzugt auf Temperaturen zwischen 100 und 130°C. Die Verweilzeit bei der erhöhten Temperatur beträgt dabei nicht mehr als 15 Minuten, bevorzugt jedoch weniger als 1 Minute. Die Untergrenze der Verweilzeit wird durch die Reaktionstemperatur, den Säuregehalt und die Erzielung des erwünschten Effektes bestimmt. Ein erfindungsgemäßer Effekt wird bereits 5 erreicht, wenn der Dicumylperoxidgehalt im Spaltprodukt nach der erfindungsgemäßen Erwärmung kleiner oder gleich 0,5 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise wird auf die Zugabe eines die Säurekonzentration während der Nachtemperung senkenden basischen Hilfsstoffs wie z. B. eines Amins verzichtet.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch eine an sich bekannte Nachtemperung des Spaltproduktes eine signifikante Reduzierung des o-Kresolgehalts im gleichen Temperaturbereich mit Spaltprodukt, das entweder aus homogener oder heterogener Cumolhydroperoxid-Spaltung stammt, erreicht werden kann, obwohl im homogenen Spaltprodukt in der Regel die Schwefelsäurekonzentration nur 100 bis 1 500 Gew.-ppm und der Wassergehalt nur kleiner als 1 Gew.-% beträgt, während im heterogenen Spaltprodukt die Säurekonzentration bei ca. 0,4 Gew.-% und der Wassergehalt bei über 2 Gew.-% liegt. Die Verweilzeit ist bei homogenem oder heterogenem Spaltprodukt grundsätzlich gleich. Als Steuergröße zur Erzielung minimaler o-Kresolgehalte und guter Selektivität hat sich der Gehalt an Dicumylperoxid nach der Nachtemperung erwiesen, der erfindungsgemäß kleiner oder gleich 0,5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner oder gleich 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 0,05 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner oder gleich 0,03 Gew.-%, beträgt und u. a. über die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit angepasst werden kann. Je niedriger der Dicumylperoxidgehalt nach der Nachtemperung ist, desto geringer fällt die Bildung von unerwünschten Kresolen aus. Die zum Erreichen niedrigerer Dicumylperoxidgehalte erforderlichen Reaktionsbedingungen in der Nachtemperung führen allerdings in der Nachtemperung zur Bildung anderer störender Nebenprodukte, so dass der anzustrebende Dicumylperoxidgehalt im angegebenen Rahmen von 0 bis 0,5 Gew.-% letztlich in Abhängigkeit vom Gesamtprozess und der Zielsetzung (z. B. weitestgehend kresolfreies Phenol) festgelegt werden muss.

[0016] Die analytische Bestimmung des Dicumylperoxidgehaltes erfolgt z. B. durch Gaschromatographie, wobei die Probenahme vorzugsweise in regelmäßigen Zeitabständen, z. B. von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden oder Tagen, erfolgt. Mit geeigneten Geräten ist auch eine online-Überwachung möglich.

[0017] Die erfindungsgemäße Nachtemperung des Spaltproduktes ist mit allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur säurekatalysierten Spaltung von Cumoloxida-tionsproduktgemischen im Zuge der kombinierten Phenol-Aceton-Herstellung nach dem Hock-Verfahren kombinierbar. Das erfindungsgemäß zu behandelnde Spaltgemisch besitzt dann typischerweise eine Temperatur von ca. 50°C bis 65°C. Bevorzugt wird für die Nachtemperung ein Reaktor mit Rohrströmungscharakteristik eingesetzt. Die in aller Regel kontinuierliche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise in einem System von Wärmeaustauschern, Aufheizern und Kühlern, um den Energie-

einsatz möglichst gering zu halten. Dabei gibt bereits nachbehandeltes Produkt vorzugsweise einen Teil seiner Wärmeenergie an noch zu behandelndes Spaltprodukt ab und wird dann der herkömmlichen destillativen Aufarbeitung zugeführt.

[0018] Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Nachtemperung des sauren Spaltproduktes die Bildung unerwünschter Nebenprodukte einschließlich der Kresole deutlich zurückgedrängt wird. Als Folge wird gleichzeitig die Produktausbeute merklich erhöht. Durch Hinzufügen der erfindungsgemäßen Nacherhitzung bei sonst gleicher Prozessführung wird die Selektivität der Spaltreaktion um ca. 1,5% bezogen auf Phenol erhöht. Dadurch verringert sich der Rückstandsanteil bei der sich anschließenden üblichen destillativen Aufarbeitung des Spaltproduktes zu im wesentlichen Phenol und Aceton von z. B. ca. 4,7% der Phenolmasse auf ca. 3,2%, wobei der Gesamtanfall an Destillationsrückständen je nach Prozessführung allerdings variieren kann. Neben dem Gewinn durch die höhere Produktausbeute sinken damit auch die Kosten der destillativen Aufarbeitung der Destillationsrückstände; eine Kresolabtrennung kann je nach Reinheitsanforderungen an Phenol ganz entfallen.

[0019] Insbesondere wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Bildung von Kresolen weitestgehend vermieden, was in der destillativen Aufarbeitung des Spaltproduktes zu einer signifikanten Verbesserung der Phenolqualität führt. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt sich bei sonst unveränderter Prozessführung z. B. der Gehalt an o-Kresol im Produkt Phenol um mehr als 90% gegenüber einer Fahrweise ohne Nachtemperung verringern, vorzugsweise auf weniger als 30 Gew.-ppm.

[0020] Es wurde nämlich gefunden, dass Kresole durch thermische Zersetzung des als Zwischenprodukt im herkömmlichen Phenolherstellungsprozess ohne Nachtemperung gebildeten Dicumylperoxids bei der destillativen Aufarbeitung des neutralisierten Spaltproduktes entstehen, und zwar handelt es sich dabei im herkömmlichen Prozess um eine radikalische Reaktion. Üblicherweise sind etwa 1 bis 4 Gew.-% Dicumylperoxid im Spaltprodukt enthalten. Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass die erfindungsgemäße kurzzeitige Nacherhitzung des noch sauren Spaltproduktes offenbar zu einer weitgehend ionischen Zersetzung des Dicumylperoxids führt, bei der nur äußerst geringe Mengen an Kresolen entstehen. Das Spaltgemisch sollte dabei zur Nacherhitzung einen pH-Wert im wässrigen Auszug von 3,5 oder weniger, bevorzugt 2,5 oder weniger, aufweisen. Zur Erzielung einer erwünschten Phenolqualität mit möglichst geringem Kresolgehalt wird das neutralisierte Spaltprodukt nach der Nachtemperung in geeigneter Weise regelmäßig auf den Dicumylperoxidgehalt untersucht, um den Prozess so zu steuern, dass der Gehalt an Dicumylperoxid möglichst im Bereich < 0,05 Gew.-%, bevorzugt im Bereich 0,01–0,03 Gew.-% Dicumylperoxid liegt. Ein Gehalt < 0,01 Gew.-% Dicumylperoxid führt zu unerwünschten Nebenreaktionen.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet damit die folgenden Vorteile:

Die Selektivität des Spaltverfahrens bezogen auf Phenol und die Produktausbeute werden verbessert.

– Der Anfall von unerwünschten Nebenprodukten wird verringert. Insbesondere die Bildung von Kresolen kann weitestgehend unterdrückt werden.

– Die geringeren Kresolverunreinigungen führen bei der destillativen Aufarbeitung des Spaltproduktes zu einer signifikanten Verbesserung der Phenolqualität (ohne zusätzliche Aufarbeitung).

- Phenol hoher Reinheit und mit niedrigem Kresolgehalt ist erfindungsgemäß kostengünstiger herstellbar als durch zusätzliche destillative Nachbehandlung.
- Die Menge der zu entsorgenden Destillationsrückstände wird verkleinert.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne hierdurch beschränkt zu sein:

#### Vergleichsbeispiel 1 (Stand der Technik)

[0023] In einer Produktionsanlage zur Herstellung von Aceton und Phenol nach dem Hock-Verfahren wird eine 65 Gew.-%ige Cumolhydroperoxidlösung in Cumol in Reaktionsmischung, bestehend aus ca. 42 Gew.-% Phenol, ca. 23 Gew.-% Aceton und ca. 35 Gew.-% Cumol, die 100 bis 1.500 Gew.-ppm Schwefelsäure enthält, bei ca. 60°C gespalten. Das Spaltprodukt wird mit Phenolatlaugung auf pH 5,5 gebracht. Der Dicumylperoxidgehalt beträgt in der Mischung > 1 Gew.-%. Nach der Abtrennung einer salzhaltigen, wässrigen Phase wird das verbleibende Spaltprodukt einer destillativen Aufarbeitung zugeführt. Dabei fallen 625 tato Phenol mit einem o-Kresolgehalt im Reinphenol von 151 Gew.-ppm sowie 52 tato Destillationsrückstände an.

#### Beispiel 1

[0024] Ein auf gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 1 hergestellter Spaltproduktstrom wird nach Durchgang durch einen Wärmeaustauscher mit Hilfe eines Rohrbündelwärmeübertragers erfindungsgemäß für ca. 55 Sekunden auf ca. 100°C erwärmt. Danach gibt der Spaltproduktstrom im Wärmeaustauscher den größten Teil der Wärme an das zu erwärmende Produkt ab, bevor er in einem Durchflusskühler auf etwa 60°C abgekühlt und wie in Vergleichsbeispiel 1 der weiteren Aufarbeitung zugeführt wird. Der Dicumylperoxidgehalt beträgt nach der Nachtemperatur ca. 0,03 Gew.-%. Bei einer annähernd gleichen Phenolproduktion von 619 tato beträgt der o-Kresolgehalt im Reinphenol nun nur 15 Gew.-ppm, und es fallen nur ca. 30 tato Destillationsrückstände an.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kresolarmem Phenol und Aceton durch säurekatalysierte Spaltung von Cumolhydroperoxid nach dem Hock-Verfahren durch Erwärmen des sauren Spaltproduktes auf eine Temperatur von über 80°C oder mehr für bis zu 15 Minuten, so dass der Dicumylperoxidgehalt im Spaltprodukt nach der Erwärmung kleiner oder gleich 0,5 Gew.-% zur Verbesserung der Phenolqualität und Optimierung der Spaltreaktion beträgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch das Erwärmen des sauren Spaltproduktes auf eine Temperatur im Bereich von 100°C bis 130°C.
3. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Verweilzeit des sauren Spaltproduktes bei der erhöhten Temperatur von maximal 1 Minute.
4. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch einen pH-Wert im wässrigen Auszug des sauren Spaltproduktes von 3, 5 oder weniger, bevorzugt von 2,5 oder weniger.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das erwärmte Spaltprodukt in einem Wärmeaustauscher

Wärme an noch erfindungsgemäß zu erwärmendes Spaltprodukt abgibt.

6. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Dicumylperoxidgehalt kleiner oder gleich 0,3 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Dicumylperoxidgehalt kleiner oder gleich 0,05 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Dicumylperoxidgehalt kleiner oder gleich 0,03 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Dicumylperoxidgehalt durch geeignete Verfahren in zeitlich regelmäßigen Abständen nach der Erwärmung des Spaltproduktes als Steuergröße für die Qualität des Phenols und zur Vermeidung von Selektivitätsverlusten bestimmt wird.

10. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Zugabe eines basischen Hilfsstoffs vor der Erwärmung verzichtet wird.